

10/526779 #2
Rec'd CT/PTO 08 MAR 2005
PCT/JP 03/11403

08.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 5 3 6 8
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 5 3 6 8]

出 願 人 王 子 製 紙 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

REC'D 23 OCT 2003

WIPO

PCT

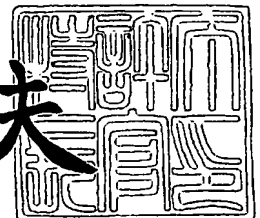
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 03P02009

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
 尼崎研究センター内

 【氏名】 秦 俊朗

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
 尼崎研究センター内

 【氏名】 松澤 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社
 東雲研究センター内

 【氏名】 萬道 律雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000122298

 【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

 【代表者】 鈴木 正一郎

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003850

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明なフィルム上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性樹脂を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、保護層中の水性樹脂がアセトアセチル変性ポリビニルアルコールであり、保護層側からサーマルヘッドにより 80 mJ/mm^2 のエネルギーで記録された記録部、および未記録部の光沢度（ISO 8254-1に基づく）が85%以上であることを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】

保護層中のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールが、重合度1500～3000、ケン化度95モル%以上ある請求項1記載の感熱記録体。

【請求項 3】

保護層中に、さらに水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を含有する請求項1または2記載の感熱記録体。

【請求項 4】

アイオノマー型ウレタン系樹脂が、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して10～60重量%有する請求項3記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、かつその保守も容易なため、ファクシミリや各種計算機などの記録媒体としてのみならず幅広く使用されている。

【0003】

例えば、支持体として透明なフィルムを用いた感熱記録体は、医療用の超音波診断機やX線写真機用の記録媒体に使用されいてるが、かかる感熱記録体は、とりわけ、高い透明性と緻密な記録画質が必要とされる。

【0004】

ところで、記録走行性と記録像の保存性を高めるために、感熱記録層上に水性樹脂として重合度1000、ケン化度99モル%以上のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製のゴーセファイマーZ-200）と、アイオノマー型ウレタン系樹脂とを含有する保護層を有する感熱記録体（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4参照）は公知であるが、支持体として透明なフィルム（特許文献5参照）を用いると、特に記録時のサーマルヘッドへの印加エネルギーが高くなるに連れて、記録部表面が荒れる恐れがある。

【0005】

さらに、記録後の光沢度が85%以上有する感熱記録体（特許文献6参照）は公知であるが、特に保護層の透明性が低く、シャウカンスン適性がない。

【0006】**【特許文献1】**

特開平5-8542号公報（実施例1乃至8）

【0007】**【特許文献2】**

特開平7-290822号公報（実施例1乃至2）

【0008】**【特許文献3】**

特開平8-230323号公報（請求項2、実施例1乃至4）

【0009】**【特許文献4】**

特開平9-230323号公報（請求項3、実施例1乃至4）

【0010】**【特許文献5】**

特開平9-39387号公報(請求項1)

【0011】

【特許文献6】

特開2002-234252(請求項1)

【0012】

【発明の解決しようとする課題】

本発明の課題は、透明性が高く、かつ記録時における耐スティッキング性に優れ、しかもサーマルヘッド熱による記録部表面荒れの少ないシャウカステン適性に優れた感熱記録体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

透明なフィルム上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性樹脂を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、上記課題を解決するための一つの手段として、保護層中の水性樹脂としてアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを用い、かつ保護層側からサーマルヘッドにより80 mJ/mm²のエネルギーで記録された記録部、並びに未記録部の光沢度(ISO 8254-1に基づく)が85%以上とするものである。

【0014】

かかる特性の感熱記録体を得るための一手段として、保護層中の水性樹脂として、重合度1500~3000、ケン化度95モル%以上のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを用いるものである。

【0015】

上記手段に、更に保護層に水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を使用することにより、相対湿度85%(40℃)を越える高湿下での保護層面と透明なフィルムの他方の面との耐ブロッキング性がより高められると共に、保護層の耐水性が高められる。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、透明な支持体上に、ロイコ染料および呈色剤を含有する感熱記録層

、並びに水溶性樹脂を含有する保護層を順次設けた感熱記録体において、保護層中の水性樹脂がアセトアセチル変性ポリビニルアルコールであり、保護層側からサーマルヘッドにより 85 mJ/mm^2 のエネルギーで記録された記録部、並びに未記録部の光沢度（ISO 8254-1に基づく）が85%以上有することを特徴とし、記録後の光沢度が85%未満になると、特に記録部表面が荒れて、シャウカステン適性が著しく低下する。

【0017】

特に、かつ記録後の光沢度が記録前より高く、しかも記録部、並びに未記録部の光沢度が90%以上のものが、シャウカステン適性に優れ、好ましい。

【0018】

記録部、並びに未記録部の光沢度が85%以上となるようにするには、例えば保護層中の水溶性樹脂として、重合度1500～3000、ケン化度95モル%以上のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール（以下、特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールと称する）を用いることにより得られる。特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールは保護層に対して20～80重量%程度用いるのが好ましい。

【0019】

特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールの重合度が1500未満になると、サーマルヘッドにより印加エネルギーを高めて記録すると記録部表面が荒れてシャウカステン適性が低下する場合があります、また重合度が3000を越えると保護層を形成するための保護層用塗液の粘度を塗工可能範囲にするには、保護層用塗液の濃度を下げる必要があり、そのため保護層用塗液の塗工性が低下し、均一な保護層面が得られない恐れがある。

【0020】

特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールの重合度としては2100～2500程度がより好ましい。

【0021】

特定のアセトアセチルポリビニルアルコールのケン化度が95モル%未満になると、記録時にサーマルヘッドによる保護層面にスティッキングが発生して記録

画質が低下する恐れがある。

【0022】

また、特定のアセトアセチルポリビニルアルコールのケン化度が95モル%未満になると、保護層の耐水性を高めるために、更に水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を含有させた際、特定のポリビニルアルコールとアイオノマー型ウレタン系樹脂と相溶性が低いためか、保護層面が白濁化して感熱記録体の透明性が低下して、シャウカステン適性が低下したり、あるいは保護層用塗液がゲル化する恐れがある。

【0023】

特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールのアセトアセチル化変性度が0.5～10モル%程度が好ましい。アセトアセチル化変性度が0.5モル%未満になると耐水性が低下する恐れがあり、また10モル%を超えるとアセトアセチル変性ポリビニルアルコール自体の水への溶解性が低下するだけでなく、保護層の耐水性も低下する恐れがある。

【0024】

更に、保護層中に水性樹脂としてアイオノマー型ウレタン系樹脂を含有させることにより、記録時における耐スティッキング性がより高められると共に保護層の耐水性が高められる効果が得られる。

【0025】

保護層中のアイオノマー型ウレタン系樹脂は、特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して10～60重量%程度が好ましい。アイオノマー型ウレタン系樹脂が特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して10重量%未満になると耐水性改良効果が少なく、60重量%を越えると記録部の耐薬品性が低下する恐れがある。

【0026】

感熱記録層中に、保護層中の特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールと架橋反応する架橋剤を添加することによって、その上に形成される保護層の成膜性および保護層と感熱記録層との密着性が向上すると共に耐水性が改良される。

。

【0027】

かかる架橋剤の具体例としては、例えばグリオキザール、ジアルデヒド澱粉などのジアルデヒド系化合物、ポリアミドアミン・エピクロルヒドリン樹脂、メラミン樹脂、ジメチロールウレア化合物、アジリジン系化合物、アジピン酸ジヒドラジドなどの多価カルボン酸ヒドラジド系化合物、ホウ砂、ホウ酸などが挙げられる。

【0028】

かかる架橋剤は、保護層中の特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して1～15重量%程度用いるのが好ましい。また、架橋剤を保護層中に添加してもよいが、架橋剤の種類によっては、保護層を形成するための保護層塗液のポットライフが非常に短くなるため、感熱記録層に添加するのが望ましい。

【0029】

保護層には、特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール、あるいは特定のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールとアイオノマー型ウレタン系樹脂とを用いるものであるが、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で他の水性樹脂を使用してもよい。

【0030】

他の水性樹脂としては、例えば酸化澱粉、酵素変性澱粉、カチオン変性澱粉、エステル化澱粉、エーテル化澱粉などの澱粉類、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、完全（又は部分）ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体アルカリ塩などの水溶性樹脂、およびポリ酢酸ビニル、アクリル系ラテックス、スチレンーブタジエン系ラテックスなどの水分散性樹脂が挙げられる。

【0031】

更に、保護層中には、例えば炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、無定形シリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、スチレン樹脂フィラー、ナイロン樹脂フィラー、尿素・ホルマリン樹脂フィラーなどの顔料類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの滑剤類、パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナウバワックスなどのワックス類、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエチレンオキシドなどの界面活性剤類などの助剤を添加することもできる。

【0032】

感熱記録層中のロイコ染料および呈色剤としては、各種公知のものを使用することができ、かかるロイコ染料具体例としては、例えば3, 3-ビス(p-メチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ-ベンゾ[a]フルオランなどの青発色性ロイコ染料、

【0033】

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオランなどの赤発色性ロイコ染料、

【0034】

3-(N-エチル-N-イソペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-

7- (m-メチルアニリノ) フルオラン、3-ジ (n-ブチル) アミノ-6-メチル-7- (p-メチルアニリノ) フルオラン、3- (N-シクロヘキシル-N-メチル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなどの黒発色性ロイコ染料、

【0035】

3, 3-ビス (4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル) -4-アザフタリド、3, 3-ビス [1- (4-メトキシフェニル) -1- (4-ジメチルアミノフェニル) エチレン-2-イル] -4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 6-ビス (ジメチルアミノ) フルオレン-9-スピロ-3' - (6'-ジメチルアミノ) フタリドなどの近赤外領域にも強い吸収波長を有する近赤外吸収性ロイコ染料などが挙げられる。勿論、これらに限定されるものではなく、また二種以上を併用することもできる。

【0036】

呈色剤の具体例としては、例えば4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルペンタン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) 酢酸ブチル、ビス (p-ヒドロキシフェニル) 酢酸メチル、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 4-ビス [α -メチル- α - (4'-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼンなどのフェノール性化合物、N-p-トリルスルホニル-N'-フェニルウレア、4, 4'-ビス [(4-メチル-3-フェノキシカルボニルアミノフェニル) ウレイド] ジフェニルメタン、N-p-トリルスルホニル-N'-p-ブトキシフェニルウレアなどの分子内にスルホニル基とウレイド基を有する化合物、4-[2-(p-メトキシフェノキシ) エチルオキシ] サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル) プロピルオキシ] サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ) クミル] サリチル酸などの芳香族カルボン酸の亜鉛

塩化合物などが挙げられる。

【0037】

かかるロイコ染料は、ロイコ染料のみからなる粒子の形態で用いたり、マイクロカプセル中に内包させた形態、あるいはアクリル、スチレン、ウレア、ウレタン樹脂との複合粒子の形態で用いることができるが、複合粒子の形態で用いることにより、ヘイズ値が40%以下の感熱記録体が容易に得られ、好ましい。かかる複合粒子の平均粒径としては0.3~2.0 μm 程度が好ましい。

【0038】

感熱記録層中のロイコ染料と呈色剤の使用比率は用いられるロイコ染料、呈色剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限定するものではないが、一般に無色ないしは淡色のロイコ染料1質量部に対して1~10質量部、好ましくは1~5質量部の呈色剤が使用される。

【0039】

さらに、感熱記録層には記録感度を高めるために増感剤、および記録部の保存性を高めるために保存性改良剤を含有させることもできる。増感剤の具体例としては、例えばステアリン酸アミド、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、パラベンジルビフェニル、ナフチルベンジルエーテル、ベンジル-4-メチルチオフェニルエーテル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、テレフタル酸ジブチルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステルなどが挙げられる。

【0040】

保存性改良剤の具体例としては、例えば4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(5-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸などのヒンダードフェノー

ル類; 4-(2-メチル-1, 2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、4-(2-エチル-1, 2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2, 3-グリシジルオキシ)ジフェニルスルホンなどのジフェニルスルホン誘導体; 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤が挙げられる。

【0041】

感熱記録層は、例えば水を媒体とし、平均粒径が $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ のポリウレアーポリウレタン樹脂とロイコ染料との複合粒子、呈色剤分散液、接着剤、および必要により上記保護層中の助剤とを混合攪拌して得られた感熱記録層用塗液を透明なフィルムの片面または両面に塗布乾燥することにより得られる。

【0042】

感熱記録層用塗液中の接着剤の具体例としては、例えば酸化澱粉、酵素変性澱粉、カチオン変性澱粉、エステル化澱粉、エーテル化澱粉などの澱粉類、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、完全（又は部分）ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド・アクリル酸エステル・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体アルカリ塩などの水溶性樹脂; ポリ酢酸ビニル、ウレタン系ラテックス、アクリル系ラテックス、スチレン-ブタジエン系ラテックスなどの水分散性樹脂が挙げられる。

【0043】

感熱記録層および保護層が形成される透明なフィルムとしては、例えば二軸延伸された市販品で、厚さが $30 \sim 250 \mu\text{m}$ 、ヘイズ値が10%以下のポリエチレン(PE)フィルム、ポリプロピレン(PP)フィルム、ポリスチレン(PS)フィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどの樹脂フィル

ムなどが挙げられる。

【0044】

かかる透明なフィルムは、コロナ放電処理されたり、アンカーコートを実施したり、あるいは青色系に着色されていてもよい。

【0045】

感熱記録層および保護層の形成方法については特に限定するものではなく、例えばエヤーナイフコーティング、バリバーブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティングなどの適当な塗布方法により感熱記録層用の塗液を支持体上に塗布・乾燥するなどの方法により形成される。

【0046】

感熱記録層用の塗液の塗布量は乾燥重量で $5 \sim 35 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 程度である。また、保護層用の塗液の塗布量は乾燥重量で $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましい。

【0047】

なお、必要に応じて導電性を付与することも可能である。また、感熱記録体製造分野における各種の公知技術を適用し得るものである。勿論、感熱記録層、保護層形成後にスーパーキャレンダー処理を施し、画質や画像濃度を向上させることもできる。

【0048】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、特に断らない限り例中の部および%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

〔実施例1〕

・ロイコ染料含有の複合粒子分散液（A液）の調製

ロイコ染料として3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン12部、3-ジエチルアミノ-6, 8-ジメチルフルオラン5部および3, 3'-ビス（4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル）-4-アザフク

リド3部と、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン5部とを、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（住友バイエルウレタン社製、デスモジュールW）11部、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（三井武田ケミカル社製、TMXDI）11部からなる混合溶媒に加熱溶解（150℃）し、この溶液をポリビニルアルコール（クラレ社製、ポパールPVA-217EE）8.8部と界面活性剤としてアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物（日信化学社製、オルフィンE1010）0.5部を含む水溶液100部中に徐々に添加し、ホモジナイザーを用い、回転数10000rpmの攪拌によって乳化分散した。この乳化分散液に、水30部、多価アミン化合物（シェル・インターナショナル・ペトロリウム社製、エピキュアT）2.5部を水22.5部に溶解した水溶液を加えて均一化した。この乳化分散液を75℃に昇温し、7時間の重合反応を行ない、平均粒子径0.8μm（レーザー光回折法による）の、黒発色性の複合粒子分散液を調製した。なお、黒発色性の複合粒子分散液の固形分濃度が20%となるように水で調整した。

【0049】

・B液調製

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン25部、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン15部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、クラレポパールPVA-203）の25%水溶液40部、天然油脂系消泡剤の2%エマルジョン5部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の5%水溶液10部、及び水50部からなる組成物を横型サンドミル（アイメックス社製、ウルトラビスコミルUVX-2）を用いて、平均粒子径が0.3μmとなるまで粉碎してB液を得た。

【0050】

・感熱記録層用塗液の調製

A液150部、B液115部、ポリビニルアルコール〔クラレ社製、クラレポパール（登録商標）PVA-235〕の7%水溶液20部、スチレン-ブタジエン系ラテックス〔日本エイアンドエル社製、固形分48%、スマーテックス（登録商標）PA9281〕30部、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス（大

日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度20%）50部、アジピン酸ジヒドラジドの5%水溶液8部、及び水30部からなる組成物を攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0051】

・保護層用塗液の調製

アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス（大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形濃度20%）100部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製、ゴーセファイマー（登録商標）OKS-3431、重合度；約2300、ケン化度；約98モル%）の8%水溶液500部、ポリアミドアミン・エピクロルヒドリンの25%水溶液5部、平均粒子径0.8 μm のカオリン（エンゲルハード社製、UW-90）の60%スラリー50部、ポリエチレンワックス（サンノプコ社製、ノプコート（登録商標）PEM-17、固形濃度40%）10部、ステアリン酸アミド（中京油脂社製、ハイミクロンL271、固形濃度25%）10部、ステアリルリン酸エステルカリウム塩（松本油脂製薬社製、ウーポール1800、固形濃度35%）4部、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物（セイミケミカル社製、サーフロン（登録商標）S-145）の10%水溶液15部および水300部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

【0052】

・裏面層用塗液の調製

接着剤としてシェル部がアクリルアミド系樹脂（ガラス転移温度：218℃）でコア部がアクリル系樹脂（ガラス転移温度：10℃）からなるコア・シェル型ラテックス〔三井化学社製、バリアスター（登録商標）B-1000、コア部：シェル部の重量比（1：1.5）、固形分20%〕425部とウレタン系樹脂ラテックス〔大日本インキ化学工業社製、ハイドラン（登録商標）AP-30F、固形分20%〕7.5部、及び球状樹脂粒子として体積平均粒径が8 μm の球状樹脂粒子〔ガンツ化成社製、ガンツパール（登録商標）GM-0801、ポリメチルメタクリレート〕0.5部および体積平均粒径が4 μm の球状樹脂粒子〔GE東芝シリコン社製、トスパール（登録商標）145、シリコン樹脂〕0.5

部からなる組成物を攪拌して裏面層用塗液を得た。

【0053】

・感熱記録体の作製

175 μm の青色透明ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム社製、メリネックス914）の一方の面に、塗工直前に脱泡機により脱泡処理された裏面層用塗液を乾燥後の塗布量がそれぞれ5 g/m^2 となるように塗布乾燥して裏面層を設けた後、他方の面に塗工直前に脱泡機により脱泡処理された感熱記録層用塗液と保護層用塗液を、乾燥後の塗布量がそれぞれ25 g/m^2 、4 g/m^2 となるように順次塗布乾燥して感熱記録層及び保護層とを設け、感熱記録体を得た。

【0054】

〔実施例2〕

実施例1の保護層用塗液の調製において、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス（大日本インキ化学工業社製、ハイドランAP-30F、固形濃度20%）100部の代わりに、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製、ゴーセファイマーOKS-3431、重合度；約2300、ケン化度；約98モル%）の8%水溶液250部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0055】

〔実施例3〕

実施例1の保護層用塗液の調製において、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス（大日本インキ化学工業社製、ハイドランAP-30F、固形濃度20%）100部の代わりに、アクリル系樹脂ラテックス（日本触媒社製、SC-2250、固形濃度40%）50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0056】

〔実施例4〕

実施例1の保護層用塗液の調製において、アイオノマー型ウレタン系樹脂ラテックス（大日本インキ化学工業社製、ハイドランAP-30F、固形濃度20%

) 100部の代わりに、スチレンーブタジエン系樹脂ラテックス(旭化成社製、L-1571、固形濃度40%)50部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】

〔比較例1〕

実施例1の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、ゴーセファイマーOKS-3431、重合度;約2300、ケン化度;約98モル%)の8%水溶液500部の代わりに、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、ゴーセファイマーZ-200、重合度;約1000、ケン化度;約99モル%)の10%水溶液400部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0058】

〔比較例2〕

実施例1の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、ゴーセファイマーOKS-3431、重合度;約2300、ケン化度;約98モル%)の8%水溶液500部の代わりに、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製、ゴーセファイマーZ-320、重合度;約1700、ケン化度;約93モル%)の10%水溶液400部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。なお、保護層用塗液が経時的にゲル化した。

【0059】

かくして得られた感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を〔表1〕に記載した。

【0060】

(1). 記録部の耐表面荒れ性(シャウカステン適性)および光沢度

光沢度計(商品名:GM-26D、村上色彩技術研究所製)を用いて、感熱記録体の未記録部、およびサーマルヘッド(抵抗値520Ω、8ドット/mm、0.015mm²/ドット、印加パルス幅2msec、印加パルス周期5msec、線圧0.02MPa/cm)により30mJ/mm²(低エネルギー)およ

び 80 mJ/mm^2 (高エネルギー) のエネルギーで記録された記録部の光沢度 (ISO 8254-1 に基づく) を入射角 75° で測定した。なお、記録部の耐表面荒れ性は下記のごとく目視判定した。

◎: 記録部表面が、ほとんど荒れていない。

△: 記録部表面が、少し荒れている。

×: 記録部表面が、かなり荒れている。

【0061】

(2). 感熱記録体の透明性 (ヘイズ値)

感熱記録体のヘイズ値をヘイズメーター [商品名: TC-H IV、東京電色社製] を用いて測定した。

【0062】

(3). 耐スティッキング性

感熱プリンター [商品名: 三菱 SCTP-65、三菱電機社製] で記録する際に発生するスティッキング音の強さを耳で聞いて下記のごとく判定した。

◎: スティッキング音がほとんどない。

○: スティッキング音が少しある。

×: スティッキング音がやや強い。

【0063】

(4) 記録濃度

上記(1)において、 80 mJ/mm^2 (高エネルギー) のエネルギーで記録された記録部の濃度をマクベス濃度計 TR-927J 型 (ビジュアルモード、マクベス社製) にて測定した。

【0064】

【表 1】

	記録濃度	耐表面 荒れ性	ヘイズ値 (%)	耐ステッ キング性	光 沢 度 (%)		
					未記録部	低エネルギー	高エネルギー
実施例1	3. 75	◎	33	◎	91	92	94
実施例2	3. 64	◎	23	◎	93	93	95
実施例3	3. 55	◎	38	○	89	90	91
実施例4	3. 48	◎	41	○	88	90	90
比較例1	3. 46	×	32	×	90	91	81
比較例2	3. 51	△	27	×	90	91	80

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

〔表 1〕の結果から明らかなように、透明性が高く、かつ記録時における耐ステッキング性に優れ、しかもサーマルヘッド熱による記録部表面荒れの少ないシヤウカステン適性に優れた効果を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性が高く、かつ記録時における耐スティッキング性に優れ、しかもサーマルヘッド熱による記録部表面荒れの少ないシヤウカステン適性に優れた感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 透明なフィルム上に、ロイコ染料、呈色剤および接着剤を含有する感熱記録層、並びに水性樹脂を含有する保護層を順次有する感熱記録体において、上記課題を解決するための一つ的手段として、保護層中の水性樹脂として、重合度1500～3000、ケン化度95モル%以上のアセトアセチル変性ポリビニルアルコール、およびアイオノマー型ウレタン系樹脂をアセトアセチル変性ポリビニルアルコールに対して10～60重量%を用い、かつ保護層側からサーマルヘッドにより80mJ/mm²のエネルギーで記録された記録部、並びに未記録部の光沢度（ISO 8254-1に基づく）が80%以上とするものである。【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-075368
受付番号	50300448503
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 3月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月19日
-------	-------------

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003- 75368

【補正をする者】

【識別番号】 000122298

【住所又は居所】 東京都中央区銀座4丁目7番5号

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

【代表者】 鈴木 正一郎

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
尼崎研究センター内

【氏名】 秦 俊朗

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子製紙株式会社
尼崎研究センター内

【氏名】 松澤 茂治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社
東雲研究センター内

【氏名】 萬道 律雄

【その他】 発明者の氏名を誤記により、「松澤 茂」とある記載を
「松澤 茂治」と補正しました。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-075368
受付番号	50300449554
書類名	手続補正書
担当官	田口 春良 1617
作成日	平成15年 3月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月19日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 5 3 6 8

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 1 2 2 2 9 8]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 2 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号

氏 名

王子製紙株式会社